

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262011

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. C09D 4/02
C08F 2/44
C08F 2/50
C08F 20/22
C08J 7/04
C09D 5/32
G02B 1/11
// C08L 1:12
C08L 33:04
C08L 67:02
C08L 69:00

(21)Application number : 2000-073447

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 16.03.2000

(72)Inventor : NOJIMA TAKAYUKI
MORIMOTO YOSHIHIRO
IKEDA TOMOYUKI

(54) FLUORINE-CONTAINING CURABLE COATING LIQUID AND ITS USE AND PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-containing curable coating liquid for forming a fluorine-containing cured coating film having a high surface hardness and a low reflectance and usable for various substrate surfaces, etc.; a fluorine-containing cured coating film prepared by curing the coating liquid; and a reflection-reduced material coated with the cured coating film and usable e.g. for parts of a display.

SOLUTION: This coating liquid contains A a fluorine-containing polyfunctional (meth)acrylic ester and B colloidal silica modified with a silane coupling agent having a (meth)acryloyloxy group and a fluorine-containing silane coupling agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-262011

(P 2 0 0 1 - 2 6 2 0 1 1 A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト' (参考)
C09D 4/02		C09D 4/02	2K009
C08F 2/44		C08F 2/44	A 4F006
2/50		2/50	4J011
20/22		20/22	4J038
C08J 7/04	CEP	C08J 7/04	CEP B 4J100
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全13頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-73447 (P 2000-73447)	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22) 出願日	平成12年3月16日 (2000.3.16)	(72) 発明者	野島 孝之 愛知県知多郡武豊町字西門8
		(72) 発明者	森本 佳寛 愛知県知多郡武豊町字西門8
		(72) 発明者	池田 智之 愛知県知多郡武豊町字西門8
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 含フッ素硬化性塗液、用途及び製造方法

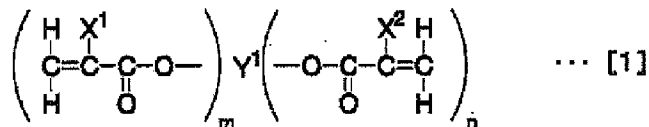
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高い表面硬度を有し、しかも低反射率で、各種基材表面等に使用可能な含フッ素硬化被膜用の含フッ素硬化性塗液、前記の含フッ素硬化性塗液を硬化してなる含フッ素硬化被膜、該硬化被膜を塗布した表示装置の構成部品等に利用可能な減反射材を提供する。

【解決手段】 A成分として含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルと、B成分として（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカとを含むことを特徴とする含フッ素硬化性塗液。

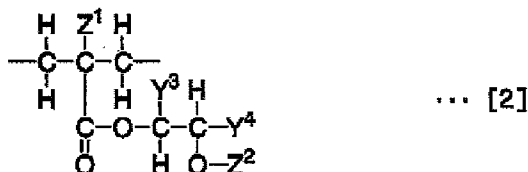
【特許請求の範囲】

【請求項1】 A成分として含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルと、B成分として（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって変性されたコロイダ



【式中、X¹及びX²は、同一若しくは異なる基であって、水素原子又はメチル基を示し、Y¹は、(i) 水酸基を0～4個有し、2個～24個のフッ素原子を有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、(ii) フッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキレン基、(iii) -C(Y¹)HCH₂-基（但しY¹は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、フッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキレン基を示す。）、若しくは、(iv) 下記の式[2]

【化2】



【式中、R²は水素原子、メチル基又はエチル基であり、nは0～10の整数である。jは1～3の数を示す。】で示されるシランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカであることを特徴とする請求項1記載の含フッ素硬化性塗液。

【請求項3】 A成分として含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステル100重量部に対して、B成分として前記の式[3]と、[4]で示されるシランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカ5～50重量部を含む請求項2記載の含フッ素硬化性塗液。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素硬化性塗液に、さらにC成分としてポリシロキサン系の添加剤を、塗液の固形分100重量部に対して0.1～5重量部含有することを特徴とする含フッ素硬化性塗液。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの1項に記載の含フッ素硬化性塗液を必要量の硬化剤を用いて、重合硬化して得られる鉛筆硬度がH以上の表面硬度と、1.44以下の屈折率とを有する含フッ素硬化被膜。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載の

ルシリカとを含むことを特徴とする含フッ素硬化性塗液。

【請求項2】 A成分が下記の式[1]

【化1】

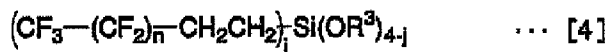
（ここでY¹、Y²は、どちらか一方が水素原子、かつ他方はフッ素原子3個～24個を有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、Z¹は水素原子又は炭素数1～3のアルキレン基、Z²は水素原子又は（メタ）アクリロイル基を示す。）で表される基であり、m、nは1または2の数である。】で表わされる2官能ないし4官能の含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルであり、B成分が下記の式[3]

【化3】



【式中、Z³は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、R¹は炭素数1～4のアルキレン基、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示す。gは1～3の数を示す。】と、下記の式[4]

【化4】



含フッ素硬化性塗液と必要量の硬化剤を配合して、その配合物を基材の片面もしくは両面に塗布し、硬化して、減反射膜を形成してなる減反射材。

【請求項7】 基材と請求項5に記載の低屈折率の含フッ素硬化性塗液の層との間に、少なくとも1層以上の材料層を備えた減反射材。

【請求項8】 基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びトリアセチルセルロースから選択される1種である請求項6または7に記載の減反射材。

【請求項9】 請求項1～4のいずれか1項に記載の含フッ素硬化性塗液と必要量の紫外線硬化剤を配合し、それを基材に塗布し、不活性ガス雰囲気下で紫外線照射により重合硬化させて基材の片面または両面に減反射膜を形成することを特徴とする減反射材の製造方法。

【請求項10】 請求項6～8のいずれか1項に記載の減反射材を用いてなる減反射性電子表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い表面硬度を有

し、しかも低反射率で、各種基材表面等に使用可能な含フッ素硬化被膜用の含フッ素硬化性塗液、前記の含フッ素硬化性塗液を硬化してなる含フッ素硬化被膜、該硬化被膜を塗布した表示装置の構成部品等に利用可能な減反射材、その製造方法および用途に関する。

【0002】

【従来の技術】フィルム of the 最外層に、基板よりも低屈折率の物質から成る反射防止膜を、可視光波長の1/4の膜厚（約100nm）で形成すると、干渉効果により表面反射が低減し、透過率が向上することが知られている。このような原理は、液晶表示装置等の表面反射の低減が必要とされる分野において、減反射フィルム及び減反射シート等として応用されている。

【0003】フッ素原子を有する化合物が低屈折率を示すことは知られており、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のパーフルオロ重合体は1.40以下の低屈折率を有する（特開昭63-238111号公報、特開昭63-238115号公報）。しかしながらこれらの重合体は、透明性が不十分なうえに、有機溶剤に対する溶解性に劣り、また熱加工性も悪いため、0.1~0.2 μmの膜厚で塗布することは非常に困難であって、反射防止用樹脂としては不適当である。

【0004】また、低屈折率を示す化合物として側鎖にフルオロアルキル基を有する重合性単量体、例えば、（メタ）アクリル酸含フッ素アルキルエステルを重合してなる重合体、あるいはフルオロアルキルスチレンを重合してなる重合体等も提案されている。

【0005】しかしながら、フルオロアルキルスチレン等を重合してなる重合体は、有機溶剤に対する溶解性は改善されているものの、芳香族基が紫外線を吸収して劣化反応が進むために、長期の安定性（耐候性）に劣り、また、芳香族基が高い屈折率を示すため、反射防止用樹脂としては不適当である。一方、（メタ）アクリル酸の長鎖フルオロアルキルエステルは、1.40以下の屈折率を示すものの、表面硬度が低いために耐摩耗性が劣るという欠点がある。

【0006】そこで、こうした表面硬度の弱さを改善するため、コロイダルシリカ等の無機微粒子を添加するのは周知の技術であるが（例えば、特開平7-112126号公報）、無変性のコロイダルシリカではフッ素樹脂との相溶性が充分でないため、均一で透明な塗液が得られないという問題があった。

【0007】一方、減反射フィルム及び減反射シートを生産するには、例えば（i）フッ化マグネシウム等を蒸着、スパッタリングする方法（例えば、特開昭63-261646号公報）、（ii）低屈折率の含フッ素重合体等の樹脂を溶解した溶液を塗布、乾燥させる方法等が行

われている（例えば、特開平2-19801号公報）。しかしながら、前者の（i）の方法は、真空条件下で行われるため生産性が悪く、大面積化も困難であり、後者の（ii）の方法は生産性も良く大面積化も可能であるが、含フッ素重合体はいずれも硬度が低いため、耐摩耗性が劣るという欠点があった。

【0008】また、含フッ素単量体を必要に応じて溶液としてから塗布し、活性エネルギー線照射、加熱等により重合する方法が提案されている。この方法を行うための含フッ素単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸含フッ素アルキルエステル等が知られている。しかしこれらを重合硬化して得られる含フッ素重合体は、前記（ii）の方法に用いる樹脂と同様に、硬度が低く耐摩耗性が著しく悪いという欠点があった。

【0009】そこで、含フッ素多官能重合性単量体を塗布したあと、電子線照射により重合硬化させる方法が提案されている（特開平8-48935号公報）。この方法を用いることで、通常困難であった約100nmの膜厚の重合性単量体の硬化を行うことが出来、硬度が高く、耐摩耗性に優れた含フッ素重合体による減反射材を提供することができる。しかし、電子線照射装置を用いることにより、大型の製造設備が必要となり、また電子線照射による硬化は、基板及び塗膜への着色などの悪影響を与えることがあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、反射防止用含フッ素硬化性被膜の原料として使用可能な含フッ素硬化性塗液を提供することにある。本発明の第2の目的は、反射防止用含フッ素硬化性被膜を提供することにある。本発明の第3の目的は、高透過性で低反射率を示す減反射材を提供することにある。本発明の第4の目的は、高透過性で低反射率を示す減反射材を生産性良く製造する方法を提供することにある。本発明の第5の目的は、前記の減反射材の用途を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点に鑑み鋭意検討した結果、特定の含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルと特定のシランカップリング剤で変性されたコロイダルシリカを組み合わせると、塗液の透明性が高く、かつ硬化した塗膜は低屈折率で表面強度が優れることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は次の（1）~（10）である。

【0012】（1）A成分として含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルと、B成分として（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカを含むことを特徴とする含フッ素硬化性塗液。

【0013】（2）A成分が下記の式〔1〕

10

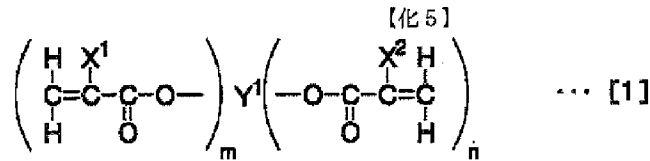
20

30

40

50

【0014】



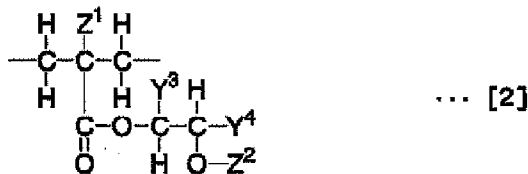
【0015】【式中X¹及びX²は、同一若しくは異なる基であって、水素原子又はメチル基を示し、Y¹は、

(i) 水酸基を0～4個有し、2個～24個のフッ素原子を有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、

(ii) フッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキル基、(iii) $-\text{C}(\text{Y}^2)\text{HCH}_2-$ 基(但しY²は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基、フッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキル基を示す。)、若しくは、(iv) 下記の式[2]

【0016】

【化6】



【0021】【式中、R¹は水素原子、メチル基又はエチル基であり、nは0～10の整数である。jは1～3の数を示す。】で示されるシランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカであることを特徴とする前記の(1)に記載の含フッ素硬化性塗液。

【0022】(3) A成分として含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル100重量部に対して、B成分として前記の式[3]と、[4]で示されるシランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカ5～50重量部含む前記の(2)に記載の含フッ素硬化性塗液。

【0023】(4) 前記の(1)～(3)のいずれか1つに記載の含フッ素硬化性塗液に、さらにC成分としてポリシロキサン系の添加剤を、塗液の固形分100重量部に対して0.1～5重量部含有することを特徴とする含フッ素硬化性塗液。

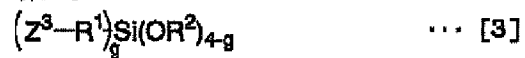
【0024】(5) 前記の(1)～(4)のいずれかの1つに記載の含フッ素硬化性塗液を必要量の硬化剤を用いて、重合硬化して得られる鉛筆硬度がH以上の表面硬度と、1.44以下の屈折率とを有する含フッ素硬化被膜。

【0025】(6) 前記の(1)～(4)のいずれか1つに記載の含フッ素硬化性塗液を必要量の硬化剤と配合し、それを基材に塗布し、硬化して、基材の片面もしくは

【0017】(ここでY¹、Y²は、どちらか一方が水素原子、かつ他方はフッ素原子3個～24個を有する炭素数1～14のフルオロアルキル基、Z¹は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、Z²は水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示す。)で表される基であり、m、nは1または2の数である。】で表わされる2官能ないし4官能の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルであり、B成分が下記の式[3]

【0018】

【化7】



【0019】【式中、Z³は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、R¹は炭素数1～4のアルキレン基、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示す。gは1～3の数を示す】と、下記の式[4]

【0020】

【化8】

は両面に減反射膜を形成してなる減反射材。

【0026】(7) 基材と前記の(5)に記載の低屈折率の含フッ素硬化皮膜の層との間に、少なくとも1層以上の材料層を備えた減反射材。

【0027】(8) 基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びトリアセチルセルロースから選択される1種である前記の(6)または(7)に記載の減反射材。

【0028】(9) 前記の(1)～(4)のいずれか1つに記載の含フッ素硬化性塗液を必要量の紫外線硬化剤と配合し、それを基材に塗布し、不活性ガス雰囲気下で紫外線照射により重合硬化させて基材の片面または両面に減反射膜を形成することを特徴とする減反射材の製造方法。

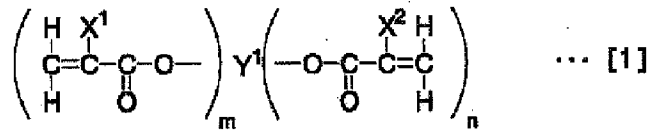
【0029】(10) 前記(6)～(8)のいずれか1つに記載の減反射材を用いてなる減反射性電子表示装置。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の含フッ素硬化性塗液は、A成分として含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル(以下、(メタ)アクリル酸エステルと称す)とB成分として(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカ(以下、変性コロイ

7

ダルシリカと称す) とを含む硬化性塗液であって、硬化させた際には、三次元網目構造を呈する硬化被膜を得ることができる。この硬化皮膜は低屈折率で減反射膜となる。ここでA成分の(メタ)アクリル酸エステルとして

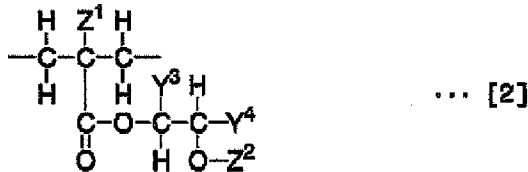


【0032】で表わされる2官能ないし4官能の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルである。ここで、 X^1 及び X^2 は、同一若しくは異なる基であって、水素原子又はメチル基を示し、 Y^1 は、(i) 水酸基を0~4個有し、2個~24個のフッ素原子を有する炭素数1~14のフルオロアルキレン基、(ii) フッ素原子を4個以上有する炭素数3~14のフルオロシクロアルキル基、(iii) $-\text{C}(\text{Y}^1)\text{HCH}_2-$ 基(但し Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1~14のフルオロアルキル基、フッ素原子を4個以上有する炭素数3~14のフルオロシクロアルキル基を示す。)、若しくは、(iv) 下

記の式【2】

【0033】

【化10】



【0034】(ここで Y^1 、 Y^4 はどちらか一方が水素原子で、かつ他方がフッ素原子3個~24個を有する炭素数1~14のフルオロアルキル基、 Z^1 は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基、 Z^2 は水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示す。)で表される基であり、 m 、 n は1または2の数である。

【0035】前記の式【1】、【2】において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 の炭素数が15以上の場合には製造が困難である。

【0036】前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 4-トリフルオロブタン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンタン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロヘキサン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプタン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 50

8

は、各種の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルが挙げられるが、好ましくは、下記の式【1】

【0031】

【化9】

6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロノナン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ペンタデカフルオロデカン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-トリデカフルオロデカン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロウンデカン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-ノナデカフルオロドデカン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロドデカン、

【0037】1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4-トリフルオロメチル-5, 5, 5-トリフルオロペンタン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-5-トリフルオロメチル-6, 6, 6-トリフルオロヘキサン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-3-メチル-4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンタン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-3-メチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘキサフルオロヘキサン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4-(ペルフルオロシクロヘキシル)ブタン、1, 4-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン、1, 5-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタン、1, 6-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン、1, 7-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタン、1, 8-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロオクタン、1, 9-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラフルオロノナン、1, 10-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘ

キサデカフルオロデカン、1, 11-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロウンデカン、1, 12-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-エイコサフルオロドデカン、1, 8-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 7-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタタン、1, 9-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 8-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 10-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 9-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 11-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 10-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 12-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2, 11-ジヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロウンデシル等の含フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステルを好ましく挙げることができる。これらの含フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステルは、使用に際しては単独もしくは混合物として用いることができる。

【0038】さらに、前記の2官能以外の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、3官能および4官能の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。該3官能の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば、1, 2, 8-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ}-7-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタタン、1, 2, 9-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ}-8-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 2, 10-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ}-9-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 2, 11-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ}-10-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロノナン、1, 2, 12-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ}-11-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロウンデシル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-ペルフルオロブチル-2-(メ

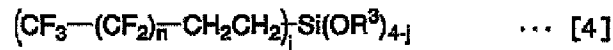
タ)アクリロイルプロピル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-ペルフルオロオクチル-2-(メタ)アクリロイルプロピル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-ペルフルオロシクロペンチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-ペルフルオロシクロブチルメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル、

【0039】さらに、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ペルフルオロブチル-1-(メタ)アクリロイルオキシメチルエチル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ペルフルオロヘキシル-1-(メタ)アクリロイルオキシメチルエチル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ペルフルオロオクチル-1-(メタ)アクリロイルオキシメチルエチル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ペルフルオロシクロペンチルメチル-1-(メタ)アクリロイルオキシメチルエチル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-1-(メタ)アクリロイルオキシメチルエチル、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-2-ペルフルオロシクロブチルメチル-1-(メタ)アクリロイルオキシメチルエチル等が挙げられる。

【0040】また、4官能の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルの具体的な例としては、例えば、1, 2, 7, 8-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタタン、1, 2, 8, 9-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 2, 9, 10-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 2, 10, 11-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 2, 11, 12-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカン等を好ましく挙げることができる。使用に際しては、前記の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、単独若しくは混合物として用いることができる。これらのなかでも、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ペンタデカフルオロデカン、1, 2-ビス{(メ

タ) アクリロイルオキシ} -4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロウンデカン、1, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ} -4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ノナデカフルオロドデカン、1, 6-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ} -2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサ、1, 10-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ} -2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロドデカン、1, 11-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ} -2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロウンデカン、1, 12-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ} -2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-エイコサフルオロウンデカン等がより好ましく挙げられる。

【0041】前記含フッ素多官能の(メタ)アクリル酸エステルを調製するには、例えば相当する含フッ素エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との通常の開環反応により容易に得ることができる。また、ヒドロキシ含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと、(メタ)アクリル酸とを通常のエステル化反応させる方法、相当する含フッ



【0047】で表されるシランカップリング剤が挙げられる。ここで、 Z^1 は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基、 R^2 は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^3 は水素原子、メチル基又はエチル基であり、 n は0~10の整数である。

【0048】前記(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 γ -メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0049】前記フッ素含有シランカップリング剤としては、例えば、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

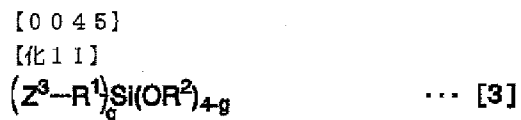
【0050】前記(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤とフッ素含有シランカップリング剤の配合割合は、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤100モルに対して、フッ素

素1, 2-ジオールと(メタ)アクリル酸とを通常のエステル化反応させる方法、あるいは相当する含フッ素多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応させる方法、さらには相当する含フッ素多価アルコールと(メタ)アクリル酸エステルとの通常のエステル交換反応させる方法等により容易に得ることができる。

【0042】B成分の変性コロイダルシリカは、有機溶剤に分散されたコロイダルシリカを、加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリロイルオキシ基及びフッ素含有シランカップリング剤で変性することにより製造される。

【0043】基材とするコロイダルシリカの平均粒径は5~150nmであることが望ましく、分散安定性と光学特性の点で10~30nmであることがより好ましい。

【0044】前記(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤としては、好ましくは、下記の式[3]、[4]



【化11】

【0046】

【化12】

含有シランカップリング剤が5~20モルであることが望ましい。5モル未満の場合は、変性されたコロイダルシリカとフッ素樹脂との相溶性が悪くなり、また20モルを超える場合には、変性されたコロイダルシリカの粘度が高くなりすぎてしまうので好ましくない。また前記特定シランカップリング剤とコロイダルシリカの配合割合は、コロイダルシリカの加水分解反応点に対して、前記特定のシランカップリング剤の合計量が等モル量であることが望ましい。

【0051】変性コロイダルシリカの製造方法としては、例えば、溶媒に分散したコロイダルシリカに対して、前記のシランカップリング剤を加えて混合し、この混合物に純水を加えて、通常加水分解及び縮合反応を行う。コロイダルシリカの固形分としては20~40%が好ましい。また、前記シランカップリング剤を加える順序は特に規定されない。混合する純粋の添加量は、シランカップリング剤に対して3~5倍等量であることが望ましい。加水分解及び縮合反応させるための操作としては、常圧下で3~7時間にわたり攪拌、溶媒の還流を行う。分散溶媒として好適な有機溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブ

チルケトン等のケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。これら有機溶剤は、単独で、又は2種類以上混合して使用することができる。得られた変性コロイダルシリカは、遠心分離等により単離することも可能ではあるが、有機溶媒存在下で後の工程に供することもできる。

【0052】本発明の含フッ素硬化性塗液は、A成分として含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステル100重量部に対して、B成分として変性コロイダルシリカ5～50重量部含むものであり、A成分とB成分とを混合して得られる。前記特定の含フッ素硬化性塗液において、塗液の粘度調整や塗布後の表面のレベリングのために、反応を阻害しないかぎり、溶媒を含有してもよい。該溶媒としては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒等を挙げることができる。

【0053】前記特定の含フッ素硬化性塗液において、前記含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルと前記変性コロイダルシリカの配合割合は、含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステル100重量部に対して、変性コロイダルシリカが、好ましくは5～50重量部、より好ましくは15～30重量部であることが望ましい。前記変性コロイダルシリカの割合が、50重量部を超える場合には、重合硬化した際の屈折率が上昇し、また5重量部以下の場合には、硬化後の表面強度が低下するため、所望の減反射膜が形成できないので好ましくない。

【0054】前記の含フッ素硬化性塗液において、塗膜の摩耗性をより向上させるために、さらにC成分としてポリシロキサン系の添加剤を添加するのが好ましい。前記ポリシロキサン系添加剤は、具体例としては、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサンで、市販品としては、「BYK306」、「BYK330」、「BYK341」、「BYK344」、「BYK307」、「BYK333」（ピッケミー社製）、「VXL4930」（ヴィアノヴァレジンズ社製）などが挙げられる。前記ポリシロキサン系添加剤の配合割合は、塗液の固形分100重量部に対して、添加剤が0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部であることが望ましい。前記添加剤の配合割合が、5重量部を超える場合には、重合硬化した際に屈折率が上昇し、また0.1重量部以下の場合には、添加剤の効果が得られないので好ましくない。

【0055】前記含フッ素硬化性塗液において、必要に応じて他の硬化性成分として通常用いられるエネルギー硬化性単量体等を配合することができる。具体的には

例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンブレポリマー等を好ましくは挙げることができる。これらの硬化性単量体は使用に際しては単独もしくは混合物として用いることができる。前記単量体の配合割合は、前記含フッ素硬化性塗液の固形分100重量部に対して、単量体が50重量部以下、好ましくは30重量部以下であることが望ましい。前記単量体の配合割合が、50重量部を超える場合には、重合硬化した際に屈折率が上昇し、所望の減反射膜が形成されないのが好ましくない。

【0056】前記減反射膜は、硬化剤存在下、前記含フッ素硬化性塗液を重合硬化して得られるものであって、屈折率が好ましくは1.44以下、特に好ましくは1.42以下であり、膜厚は好ましくは70～150nm、特に好ましくは90～110nmである。

【0057】前記減反射膜は、硬化剤として光重合開始剤を添加した前記含フッ素硬化性塗液を基材の表面に塗布し、不活性ガス雰囲気下で紫外線照射により重合硬化させて基材の表面に減反射膜を形成する方法にて製造される。ここで、基材の表面とは、片面または両面でもよく、また一層以上の層を介してもよい。前記溶媒を含む塗液の場合には、塗布した後、乾燥等により、溶媒を蒸発させてから、紫外線照射により重合硬化させて減反射膜を形成させる。

【0058】前記光重合開始剤としては、紫外線照射による重合開始能を有するものであれば良い。具体的には例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフェリノプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等のアセトフェノン系開始剤；ベンゾイン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾイン系開始剤；ベンゾフェノン、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系開始剤；2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系開始剤等を挙げることができる。これらは単独もしくは混合物として用いることができる。また、重合開始剤の種類によっては、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の三級アミンを添加するなどの反応促進剤を併用する方法でも良い。重合開始剤

の配合割合は、含フッ素硬化性塗液中の硬化性成分100重量部に対し、0.01~20重量部であることが望ましい。開始剤の配合割合が0.01重量部未満の場合には硬化後の表面高度が低下し、20重量部を超える場合には、重合硬化した際に屈折率が上昇し、所望の反射防止膜が形成できないので好ましくない。

【0059】前記塗布は通常行われる塗布方法を用いることができる。具体的には例えば、ロールコート法、ディップコート法及びスピンコート法等が挙げられる。連続生産性を考慮すると、ロールコート法が好ましい。これらの方法により乾燥時の膜厚が好ましくは70~150nmとなるように塗布する。

【0060】紫外線照射に用いられる紫外線灯の種類は、一般的に用いられているものであれば特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられる。紫外線照射の条件としては、照射線量は10mJ以上が好ましく、100mJ以上がさらに好ましい。照射線量が10mJより少ない場合には重合硬化後、十分な表面硬度が得られないので好ましくない。また重合硬化後に、紫外線照射による後硬化をさらに一回以上行っても良い。紫外線照射時の酸素濃度は、重合硬化時及び後硬化時とも、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを吹き込むことにより、1000ppm以下に抑えることが好ましい。

【0061】本発明の減反射材は、前記基材と前記低屈折率材料の層を設けたものであっても、前記基材と前記低屈折率材料の層との間に少なくとも1層以上の材料層を設けたものであっても良い。この材料層としては、減反射効果を高めるために、高屈折率材料の層を設けるのが良い。高屈折率材料の層は、屈折率が1.55以上のものが好ましく、その膜厚は50~500nmであることが好ましい。前記低屈折率材料の層及び前記高屈折率材料の層は、基材上に1層づつ設けても良いが、それぞれ2層以上設けても良い。2層以上設ける場合、低屈折率材料の層と高屈折率材料の層とを交互に積層し、最外層には前記低屈折率材料の層を設ける。2層以上の層を設ける場合、前記低屈折率材料及び前記高屈折率材料のそれぞれの層は、同一の材料からなるものであっても、異なる材料からなるものであっても良い。また、前記材料層として、前記高屈折率材料の層のほかに、中屈折率材料(屈折率1.49~1.55)の層を1層以上設けることもできる。

【0062】本発明の減反射材において、表面硬度をさらに向上させるために、ハードコート膜を設けることができる。ハードコート膜は、前記低屈折率材料及び前記高屈折率材料の各積層体と、前記基材との間に設けることができる。ハードコート膜としては、特に限定されず、重合性不飽和基を2個以上有する多官能モノマー等により得られる、通常のハードコート用樹脂を用いることが

できるが、前記基材とハードコート膜との屈折率が大きく異なると、界面で反射が生じるため、両者の屈折率差は極力小さいことが望ましい。ハードコート層の膜厚は、1~10 μ m、特に3~7 μ mが望ましい。ハードコート層の形成方法は、特に限定されず、通常行われている塗布方法、例えば、ロールコート法、ディップコート法及びスピンコート法等により基材に塗布し、乾燥後、エネルギー線又は熱等を用いる通常の硬化方法で形成することができる。

【0063】本発明の減反射材において、防眩性を持たせるために、アンチグレア膜を設けることができる。アンチグレア膜は、前記低屈折率材料及び前記高屈折率材料の各積層体と前記基材の間に設けることができる。アンチグレア膜としては特に限定されないが、前記基材とアンチグレア膜との屈折率が大きく異なると、界面で反射が生じるため、両者の屈折率差は極力小さいほうが望ましい。アンチグレア膜の膜厚は、1~10 μ m、特に3~7 μ mが望ましい。アンチグレア膜の形成方法は特に限定されず、通常行われる方法、例えば、微粒子を含む樹脂を塗工する方法、あるいは塗工後にエンボスロール等を用いて表面を凹凸状にする方法等を用いることができる。

【0064】前記基材としては、特に限定されるものではないが、フィルム状またはシート状が良く、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリオレフィン(PO)、ポリアミド(PA)、ポリ塩化ビニル(PVC)等を挙げることができる。好ましくは、PET、PC、PMMA、TACである。また量産の点から、基材としては、フィルム状のものがより好ましい。

【0065】本発明の減反射材は、通常の樹脂フィルムに減反射処理してあるので、PDP(プラズマディスプレイ)や平面CRT、液晶表示画面に代表される平面電子ディスプレイの表面あるいは額縁や美術館等の展示カパー等の表面に貼り合わせるなどによって、背景からくると例えば蛍光灯等の映り込みを少なくすることができる。そのため視認性が著しく向上して、目の疲れ等を軽減することができる。

【0066】

【発明の効果】本発明の含フッ素硬化性塗液は、A成分として特定の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、B成分として(メタ)アクリロイルオキシ基有するシランカップリング剤及びフッ素含有のシランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカを構成成分としている硬化性塗液であり、そのため基材に塗布すると均一に塗布することができ、硬化すると、表面硬度が高く、しかも高透過性で低屈折率の含フッ素硬化性被膜が得られるので、該被膜の原料として有用である。本発明の含フッ素硬化性塗液は、前記のA成分として特

定の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、B成分として(メタ)アクリロイルオキシ基有するシランカップリング剤及びフッ素含有のシランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカを構成成分とし、さらにC成分としてポリシロキサン系の添加剤を含有する硬化性塗液であり、そのため基材に塗布すると均一に塗布することができ、硬化すると、高透過性かつ低屈折率でしかも表面硬度がさらに高い含フッ素硬化性被膜が得られるので、該被膜の原料として有用である。本発明の含フッ素硬化性塗液を硬化してなる被膜は、屈折率が1.44以下であるため、表面反射率が低く、また表面硬度が高いため、耐摩耗性に優れている。本発明の減反射材は、前記含フッ素硬化性塗液を重合硬化させて得られる減反射膜を片面または両面に形成させたもので、反射を低減し光透過率を向上させることができ、表示装置の構成部品等に有用である。またさらに、本発明の減反射材の製造方法は、電子線照射法に比べ、低コストかつ基板及び塗膜が着色することなく、連続的に生産することができる。本発明の減反射材は、PDP(プラズマディスプレイ)や平面CRT、液晶表示画面に代表される平面電子ディスプレイの表面あるいは額縁や美術館等の展示カバール等用途の塗料、減反射材として好適である。

【0067】

【実施例】以下、実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【製造例1-1】; HC-PETの製造

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)社製、以下DPHAと略す)45重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート(新中村化学(株)社製、商品名「NKエステルA-400」)30重量部、光開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)社製、商品名「イルガキュア184」、以下I184と略す)4重量部、溶媒としてイソプロピルアルコール20重量部を混合し、硬化性塗液を調製した。この塗液を、厚さ100 μ mのPETフィルムに乾燥膜厚がおおよそ5 μ mになるようにスピンコートした。ついで紫外線照射装置(アイグラフィック社製)で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、ハードコート膜を表面に形成させたPET(以下HC-PETと略す)フィルムを作成した。

【0068】【製造例1-2】; HC-PETWの製造
製造例1-1で製造した塗液を、前記HC-PETフィルムの未処理面に乾燥膜厚がおおよそ5 μ mになるようにスピンコートした。ついで製造例1-1に記載の手法で硬化させて、ハードコート膜を両面に形成させたPET(以下HC-PETWと略す)フィルムを作成した。

【0069】【製造例1-3】; HR-PETの製造
30重量%酸化亜鉛微粒子トルエン分散液(住友大阪セ

メント(株)社製、商品名「ZN-300」)240重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学(株)社製、商品名「NKエステルA-TMP T」)28重量部、光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)社製、商品名「イルガキュア1173」、以下I1173と略す)1重量部、溶媒としてトルエン400重量部を混合し硬化性塗液を調製した。この塗液を、前記のHC-PETフィルム上に乾燥膜厚がおおよそ0.1 μ mになるようにスピンコートした。ついで紫外線照射装置(アイグラフィック社製)で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、ハードコート膜にさらに高屈折率層が形成されたPET(以下HR-PETと略す)フィルムを作成した。

【0070】【製造例1-4】; HR-PETWの製造
製造例1-3で製造した塗液を、前記のHC-PETWフィルムの両面に乾燥膜厚がおおよそ0.1 μ mになるようにディップコートした。ついで製造例1-3に記載の手法で硬化させて、両面のハードコート膜にさらに高屈折率層が形成されたPET(以下HR-PETWと略す)フィルムを作成した。

【0071】【製造例2-1】; HC-TACの製造
製造例1-1で調製した塗液を、厚さ100 μ mのTACフィルムに乾燥膜厚がおおよそ5 μ mになるようにスピンコートした。ついで製造例1-1に記載の手法で硬化させて、ハードコート膜を表面に形成させたTAC(以下HC-TACと略す)フィルムを作成した。

【0072】【製造例2-2】; HC-TACWの製造
製造例1-1で調製した塗液を、前記のHC-TACフィルムの未処理面に乾燥膜厚がおおよそ5 μ mになるようにスピンコートした。ついで製造例1-1に記載の手法で硬化させて、ハードコート膜を両面に形成させたTAC(以下HC-TACWと略す)フィルムを作成した。

【0073】【製造例2-3】; HR-TACの製造
製造例1-2で調製した塗液を、前記のHC-TACフィルム上に乾燥膜厚がおおよそ0.1 μ mになるようにスピンコートした。ついで製造例1-3に記載の手法で硬化させ、ハードコート膜にさらに高屈折率層が形成されたTAC(以下HR-TACと略す)フィルムを作成した。

【0074】【製造例2-4】; HR-TACWの製造
製造例1-2で調整した塗液を、前記のHC-TACWフィルムの両面に乾燥膜厚がおおよそ0.1 μ mになるようにディップコートした。ついで製造例1-3に記載の手法で硬化させて、両面のハードコート膜にさらに高屈折率層が形成されたTAC(以下HR-TACWと略す)フィルムを作成した。

【0075】【製造例3】; 変性コロイダルシリカの製造1;

フラスコにコロイダルシリカ〔日産化学工業（株）社製、商品名「XBA-ST」、キシレン／ブタノール混合溶媒に分散。〕500重量部、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）社製、商品名「KBM5103」〕85重量部、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）社製、商品名「KBM7803」〕20重量部、蒸留水35重量部を添加した後、5時間加熱還流（反応温度80℃）を行い、加水分解及び縮合反応を行った。この操作により変性コロイダルシリカ1を得た。

【0076】〔比較製造例1〕；変性コロイダルシリカの製造2；

製造例3に準じて、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）社製、商品名「KBM5103」〕のみ、94重量部を用いて蒸留水35重量部を添加した後、5時間加熱還流を行い、同様にして加水分解及び縮合反応を行って、変性コロイダルシリカ2を得た。

【0077】実施例1

1, 10-ビス〔（メタ）アクリロイルオキシ〕-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロデカン〔共栄化学（株）社製、商品名「16-FDA」〕100重量部、製造例3で調製した変性コロイダルシリカ1を25重量部、光開始剤としてI184を5重量部、イソプロピルアルコール3000重量部を混合し含フッ素硬化性塗液を調製した。この含フッ素硬化性塗液を、前記HR-PETWフィルムに乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにディップコートした。ついで窒素雰囲気下で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、両面減反射PETフィルムを得た。得られた両面減反射PETフィルムの分光反射率、両面分光反射率、屈折率、分光透過率、鉛筆硬度、密着性及び耐摩耗性を以下の方法により測定した。

【0078】（1）分光反射率；5°正反射測定装置のついたUVスペクトル（日本分光（株）社製、商品名「U-best 50」）により測定した。但し、測定面の裏面は反射を遮るためサンドペーパーで荒し測定した。また、550nmにおける減反射フィルム及び基材フィルムの反射率を測定した。

（2）両面分光反射率；分光反射率と同様の装置を用いて、裏面の処理を行わずに測定した。550nmにおける減反射フィルム及び基材フィルムの反射率を測定した。

（3）減反射層の屈折率；硬化性塗液を乾燥後の塗膜が約500 μ mになるようにガラス基材上に塗布し、紫外線照射により1J/cm²の照射でして得られた膜をガ

ラスより剥離して、その試料をアッペ屈折計（アタゴ（株）社製）を用いて屈折率を測定した。

（4）鉛筆硬度；JIS K5400に従って測定した。

（5）密着性；基盤目剥離試験をJIS K5400に従って行った。

（6）耐摩耗性；消しゴム摩耗試験機（本光製作所製）の先端に、ペーパークロス（（株）クレシア社製、商品名「キムワイブワイパーS-200」）を取り付け、1kg/cm²の荷重をかけて、所定回数往復摩擦したときの塗布面を、目視で評価した（○：全く傷がつかない。△：殆ど傷がつかない。×：著しく傷つくあるいは剥がれる。）。以上の結果と塗面状態を表1に示す。

【0079】実施例2

実施例1で調製した含フッ素硬化性塗液を、前記HR-TACフィルムに乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにスピンコートした。ついで窒素雰囲気下で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、片面減反射TACフィルムを得た。得られた片面減反射TACフィルムの塗面状態、分光反射率、屈折率、鉛筆硬度、密着性及び耐摩耗性を表1に示す。

【0080】実施例3

16-FDAを100重量部、製造例3で調製した変性コロイダルシリカ1を25重量部、添加剤として、ポリシロキサン系表面調整剤（BYK Chemie社製、商品名「BYK-306」）2重量部、光開始剤としてI184を5重量部、イソプロピルアルコール3000重量部を混合し含フッ素硬化性塗液を調製した。この含フッ素硬化性塗液を、前記HR-PETフィルムの処理面に乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにスピンコートした。ついで窒素雰囲気下で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、片面減反射PETフィルムを得た。得られた片面減反射PETフィルムの塗面状態、分光反射率、屈折率、鉛筆硬度、密着性及び耐摩耗性を表1に示す。

【0081】実施例4

実施例3で調製した塗液を、前記HR-TACWフィルムに乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにディップコートした。ついで窒素雰囲気下で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、両面減反射TACフィルムを得た。得られた両面減反射TACフィルムの塗面状態、分光反射率、両面分光反射率、屈折率、鉛筆硬度、密着性及び耐摩耗性を表1に示す。

【0082】比較例1

16-FDAを100重量部、光開始剤としてI184を5重量部、イソプロピルアルコール2400重量部を

混合し含フッ素硬化性塗液を調製した。この含フッ素硬化性塗液を、前記のHR-PETWフィルムに乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにディップコートした。ついで窒素雰囲気中で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、両面減反射PETフィルムを得た。得られた両面減反射PETフィルムの塗面状態、分光反射率、両面分光反射率、屈折率、鉛筆硬度、密着性及び耐摩耗性を表1に示す。

【0083】比較例2

比較例1で調製した塗液を、前記のHR-TACフィルムの処理面に乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにスピンコートした。ついで窒素雰囲気中で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、片面減反射TACフィルムを得た。得られた片面減反射TACフィルムの塗面状態、分光反射率、屈折率、鉛筆硬度、密

表1

		(単位：重量部)							
		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	
組成成分	A成分 16-FDA	100	100	100	100	100	100	100	
	B成分 FS1	25	25	25	25	—	—	—	
	C成分 BYK306	—	—	2	2	—	—	—	
	その他成分 AcSi	—	—	—	—	—	—	25	
	I184	5	5	5	5	5	5	5	
	基材処理	PET 両面	TAC 片面	PET 片面	TAC 両面	PET 両面	TAC 片面	PET 片面	
性能	片面反射率(%)*1	0.6	0.4	0.6	0.4	0.5	0.3	—	
	両面反射率(%)**2	1.3	—	—	0.8	1.1	—	—	
	屈折率	1.42	1.42	1.42	1.42	1.41	1.41	—	
	鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H	3H	—	
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	—	
	耐摩耗性	100往復 △	100往復 △	200往復 ○	200往復 ○	50往復 ×	50往復 ×	—	
塗膜外観		良	良	良	良	良	良	白濁	

【0086】*1) 550nmにおける片面反射率

**2) 550nmにおける両面反射率

表中の略記は以下の化合物を示す。16-FDA：1, 10-ビス〔(メタ)アクリロイルオキシ〕-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロデカン（共栄社化学（株）社製、商品名「16-FDA」）、

FS1：製造例3に従って変性したコロイダルシリカ1、

BYK-306：ポリシロキサン系表面調整剤（BYK

Chemie社製、商品名「BYK-306」）、

【0084】比較例3

16-FDAを100重量部、比較製造例1で調整した変性コロイダルシリカ2を25重量部、光開始剤としてI184を5重量部、イソプロピルアルコール3000重量部を混合し含フッ素硬化性塗液を調製した。ところが、この含フッ素硬化性塗液は白濁していた。さらにこの含フッ素硬化性塗液を、前記のHR-PETフィルムに乾燥膜厚がおおよそ100nmになるようにスピンコートし、ついで窒素雰囲気中で紫外線照射装置（アイグラフィック社製）で120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射して硬化させて、片面減反射PETフィルムを得た。しかし、得られた減反射膜は部分的に白濁しており、所望の反射防止膜を得ることはできなかった。

【0085】

【表1】

Chemie社製、商品名「BYK-306」）、

AcSi：比較製造例1でKBM5103（信越化学工業（株）社製、商品名「KBM5103」）のみで変性したコロイダルシリカ2、

I184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）社製、商品名「イルガキュア184」〕。

【0087】以上の結果から、本発明の実施例1～4は、比較例1～3に比べて、塗膜外観が良好で耐摩耗性に優れていることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ¹	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 J 7/04	CEY CFD	C 0 8 J 7/04	CEYB CFDB
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	
G 0 2 B 1/11		C 0 8 L 1:12	
// C 0 8 L 1:12		33:04	
33:04		67:02	
67:02		69:00	
69:00		G 0 2 B 1/10	A

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA15 BB14 BB24 BB28
 CC09 CC24 CC26 CC42 DD02
 DD05
 4P008 AA22 AA35 AA36 AB24 AB67
 AB76 BA14 CAD1 DA04 EA03
 4J011 PA12 PA47 PB06 PB16 PB40
 PC02 PC08 QA13 QA18 QA32
 SA04 SA15 SA16 SA22 SA26
 SA32 SA64 UA01 VA01 WA02
 4J038 DL032 FA201 FA211 FA241
 GA03 HA446 KA03 KA06
 KA08 KA15 MA08 NA11 NA19
 NA27 PA17 PB09 PB11 PC08
 4J100 AL66P AL67P BA03P BB10P
 BB18P CA01 JA01